

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 380 146
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90105691.1

(51) Int. Cl.⁵: C07C 271/16, C07C 269/04

(22) Anmeldetag: 27.06.86

(30) Priorität: 03.07.85 DE 3523692

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.90 Patentblatt 90/31

(60) Veröffentlichungsnummer der früheren
Anmeldung nach Art. 76 EPÜ: 0 207 461

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Merger, Franz, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 25
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: Schwarz, Wolfgang, Dr.
Wesostrasse 132
D-7507 Pfinztal(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von N-omega-Hydroxyalkyl-, N-omega-Hydroxy-oxa-alkyl- und N-omega-Hydroxy-polyoxa-alkylcarbaminsäureestern.

(57) Herstellung von N- ω -Hydroxyalkyl-, N- ω -Hydroxi-oxa-alkyl- und N- ω -Hydroxi-polyoxa-alkyl-carbaminsäureestern durch Umsetzen von ω -Aminoalkanolen, ω -Amino-oxa-alkanolen oder ω -Amino-polyoxa-alkanolen mit Harnstoff und einem Alkohol.

EP 0 380 146 A2

Verfahren zur Herstellung von N- ω -Hydroxialkyl-, N- ω -Hydroxi-oxa-alkyl- und N- ω -Hydroxi-polyoxa-alkyl-carbaminsäureestern

(Ausscheidung aus EP-Anm. Nr. 86108777.3-2103 - O.Z. 0050/37838)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von N- ω -Hydroxialkyl-, N- ω -Hydroxi-oxa-alkyl- und N- ω -Hydroxi-polyoxa-alkyl-carbaminsäureestern der allgemeinen Formel I



in der A für einen Alkylrest, einen Oxa-alkylrest oder einen Polyoxa-alkylrest mit jeweils 2 bis 12 C-Atomen und R' für einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen.

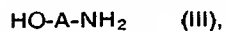
Die Verbindungen I sind als Zwischenprodukte zur Herstellung von ω -Isocyanato-alkyl-(meth)-acrylaten der allgemeinen Formel II



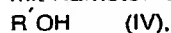
in der R für H- oder CH₃- steht, von Bedeutung. Die (Meth)acrylate II können als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Pharmazeutika und Insektiziden sowie als Monomere bzw. Comonomere für die Herstellung von Polymerisaten und Copolymerisaten eingesetzt werden.

Bisher wurden die Verbindungen I meist durch Umsetzen von Aminoalkanolen mit Chlorkohlensäureestern gewonnen. So offenbart z.B. die US-PS 2 485 855 die Herstellung des 2-Hydroxiethylcarbaminsäureethylesters aus 2-Aminoethanol und Chlorkohlensäureethylester. Nach Iwakura (Chem. High Polymers Japan 2 (1945), 305) erhält man beim Erwärmen von 6-Hydroxihexanoylazid mit Ethanol in Benzol N-(5-Hydroxipentyl)carbaminsäureethylester. Die US-PS 1 927 858 schließlich lehrt die Bildung von N-Hydroxialkylcarbaminsäureestern aus Aminoalkoholen und Dialkylcarbonaten. Nachteilig an allen vorgenannten Verfahren ist, daß sie verhältnismäßig toxische und teure Edukte verwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, diesem Nachteil abzuweichen. Demgemäß wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen I gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Aminoalkohol der allgemeinen Formel III



mit Harnstoff und einem Alkohol der allgemeinen Formel IV



zu einer Verbindung I umsetzt.

Es ist überraschend, daß die Verbindungen I nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in guter Ausbeute erhalten werden, zumal im Hinblick auf die Bifunktionalität der Aminoalkoholkomponente eine Vielzahl verschiedener Reaktionsprodukte denkbar ist. Selbst bei Verwendung von Aminoethanol und Aminopropanol, wo durch Ringschluß die ausschließliche Bildung von 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazolidin bzw. 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazin zu erwarten war, wurden die gewünschten Carbaminsäureester, nämlich der N-(2-Hydroxiethyl)- bzw. N-(3-Hydroxiethyl)-carbaminsäureester in befriedigenden Ausbeuten erhalten.

Als Aminoalkohole werden für das neue Verfahren solche vorgezogen, deren Alkylreste 4 bis 12, insbesondere 4 bis 8 C-Atome enthalten. Beispiele für geeignete Aminoalkohole sind 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol, 3-Amino-isobutanol, 2-Aminobutanol-1, 3-Methyl-5-aminopentanol und 2,2-Dimethyl-3-aminopropanol-1. Geeignete Oxa-aminoalkohole sind z.B. 3-Oxa-5-aminopentanol-1, 3-Oxa-6-aminohexanol-1, 2,2-Dimethyl-4-oxo-7-aminoheptanol und 5-Oxa-8-aminooctanol-1. Als Polyoxaaminoalkohol sei beispielhaft 3,6-Dioxa-9-aminononanol-1 genannt. Als Alkohole werden vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome enthaltende Alkanole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, Isobutanol und Hexanol eingesetzt. Von besonderem Interesse sind Propanol und Butanol. Ferner geeignet als Alkoholkomponente sind Cycloalkohole wie besonders Cyclohexanol und araliphatische Alkohole, wie Benzylalkohol und 2-Phenylethanol sowie ferner Etheralkohole wie Methoxyethanol. Bei der Umsetzung wendet man im allgemeinen ein Molverhältnis von Aminoalkohol zu Harnstoff zu Alkohol von 1:0,7 bis 5:1 bis 100, vorzugsweise von 1:1 bis 1,5:5 bis 50 an. Dies gilt auch beim Einsatz von Amino-oxa-alkoholen und Amino-polyoxa-alkoholen der genannten Art. Sei der praktischen Durchführung des Verfahrens können die Ausgangskomponenten in dem angegebenen Verhältnis vermischt und meist bei Temperaturen von 170 bis 250 °C, insbesondere bei 180 bis 235 °C umgesetzt werden. Dabei kann man bei Drücken von 0,1 bis 50

bar arbeiten, entsprechend dem Dampfdruck des verwendeten Alkohols, doch wird vorteilhaft ein Reaktionsdruck eingestellt derart, daß die Reaktionsmischung siedet, damit der bei der Reaktion entstehende Ammoniak möglichst vollständig abgetrennt wird. Das Abtrennen von Ammoniak während der Reaktion kann auch z.B. durch Hindurchleiten von indifferenten Gasen unterstützt werden. Anstelle von Harnstoffen kann bei der Reaktion auch Biuret, Triuret usw. gegebenenfalls zusammen mit Harnstoff eingesetzt werden. Anstelle von Harnstoff und Alkohol kann man auch die entsprechenden Carbaminsäureester, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkohol und/oder Harnstoff einsetzen.

Bei dem Verfahren kann man die Umsetzung auch unter Zusatz geringer Mengen Katalysatoren durchführen. Als solche kommen besonders Chloride, Bromide, Sulfate, Phosphate, Nitrate, Borate, Alkoholate, Phenolate, Sulfonate, Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carboxilate, Chelatverbindungen, Carbonate, Thiocarbamate und Dithiocarbamate vorzugsweise des Lithiums, Calciums, Aluminiums, Zinns, Wismuts, Antimons, Kupfers, Zinks, Titans, Vanadins, Chroms, Molybdäns, Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts in Frage. Von besonderem Interesse sind Verbindungen von Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Zinn und Titan.

Derartige Katalysatoren können im allgemeinen in Mengen von 0,0001 bis 0,1, vorzugsweise von 0,0005 bis 0,05 äquivalent Metallion, bezogen auf den Aminoalkohol eingesetzt werden.

Die nach dem neuen Verfahren gebildeten gewünschten N- ω -Hydroxialkyl-, N- ω -Hydroxi-oxa-alkyl- oder N- ω -Hydroxi-polyoxa-alkyl-carbaminsäureester können nach Abdestillieren von überschüssigem Alkohol und eventuellen Nebeprodukten durch Destillation im Vakuum oder durch Kristallisation gereinigt werden.

Die so erhältlichen N- ω -Hydroxialkyl-, N- ω -Hydroxi-oxa-alkyl- oder N- ω -Hydroxi-polyoxa-alkyl-carbaminsäureester können durch Umsetzen mit (Meth)acrylsäurealkylestern oder (Meth)acrylsäureanhydrid verestert und die dabei erhaltenen ω -Alkoxycarbamoyl-alkyl-, -oxa-alkyl- und -polyoxa-alkyl(meth)acrylate durch Erhitzen in Verbindungen II und Alkohol gespalten werden.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 1 l-Rührautoklaven mit aufgesetzter Druckkolonne und Druckregelventil werden 35,6 g 4-Aminobutanol, 26,4 g Harnstoff, 592 g n-Butanol und 68 mg Zinn(II)chlorid 5 Stunden bei 5 bar unter Rückfluß und Abnahme von Ammoniak gekocht. Man erhielt 636 g einer gelblichen Flüssigkeit. Eine Analyse des Reaktionsgemisches (Gelpermationschromatographie, Methode des externen Standards) zeigte, daß die Umwandlung in N-(4-Hydroxibutyl)carbaminsäurebutylester 84 % betrug.

Nach Abdestillieren von überschüssigem Butanol und Carbaminsäurebutylester wurde der Rückstand über einen Dünnschichtverdampfer destilliert. Das Produkt geht bei 140 °C/0,1 mbar über und erstarrt in der Vorlage kristallin. Es wurden 59,7 g (79 %) N-(4-Hydroxibutyl)carbaminsäureester (Reinheit > 99 %) erhalten. Eine Probe wurde aus Essigsäureethylester umkristallisiert und schmilzt bei 51 °C.

Beispiel 2

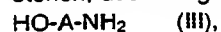
In einem 1 l-Rührautoklaven mit aufgesetzter Druckkolonne und Druckregelventil werden 42 g 5-Amino-3-oxapentanol, 26,4 g Harnstoff, 592 g n-Butanol 2 Stunden bei 230 °C und 16 bar unter Abnahme von Ammoniak am Rückfluß gekocht. Man erhielt 628 g einer gelblichen Flüssigkeit, deren Analyse mittels Gelpermationschromatographie eine Umwandlung von 92 % anzeigte. Nach Abdestillieren von überschüssigem Butanol und Carbamat wurde der Rückstand von vier Ansätzen destilliert. Das Produkt geht bei 132 °C/0,1 mbar über. Es wurden 286 g (87 %) N-(5-Hydroxi-3-oxapentyl)carbaminsäurebutylester erhalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der A für einen Alkylenrest, einen Oxa-alkylenrest oder einen Polyoxa-alkylenrest mit jeweils 2 bis 12 C-Atomen und R' für einen gegebenenfalls ein Sauerstoffatom enthaltenden Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Aminoalkohol der allgemeinen Formel III



EP 0 380 146 A2

mit Harnstoff und einem Alkohol der allgemeinen Formel IV

$R'OH$ (IV),

bei 170 bis 250 °C unter Abtrennung von Ammoniak umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 180 bis 235 °C ausführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Aminoalkohol III:Harnstoff:Alkohol IV 1:1 bis 1,5:5 bis 50 beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 380 146 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90105691.1**

51 Int. Cl.⁵: **C07C 271/16, C07C 269/04**

22 Anmeldetag: **27.06.86**

30 Priorität: **03.07.85 DE 3523692**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.90 Patentblatt 90/31

60 Veröffentlichungsnummer der früheren
Anmeldung nach Art. 76 EPÜ: **0 207 461**

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

98 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **09.01.91 Patentblatt 91/02**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Merger, Franz, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 25
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: Schwarz, Wolfgang, Dr.
Wesostrasse 132
D-7507 Pfinztal(DE)**

54 Verfahren zur Herstellung von **N-omega-Hydroxyalkyl-, N-omega-Hydroxy-oxa-alkyl- und N-omega-Hydroxy-polyoxa-alkylcarbaminsäureestern.**

57 Herstellung von **N-omega-Hydroxyalkyl-, N-omega-Hydroxi-oxa-alkyl- und N-omega-Hydroxi-polyoxa-alkyl-carbaminsäureestern** durch Umsetzen von **omega-Aminoalkanolen, omega-Amino-oxa-alkanolen oder omega-Amino-polyoxa-alkanolen** mit Harnstoff und einem Alkohol.

EP 0 380 146 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 5691

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-2 718 516 (N.M. BORTNICK) * Beispiel 1 * -----	1-3	C 07 C 271/16 C 07 C 269/04
A	EP-A-0 027 940 (BAYER) * Patentansprüche; seite 6, Zeilen 3-16 * -----	1-3	
A,D	US-A-1 927 858 (H. ULRICH) * Insgesamt * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 07 C 269/00 C 07 C 271/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		29 Oktober 90	
		Prüfer	
		WRIGHT M.W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			